

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-208441

(43)Date of publication of application : 26.07.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 2001-003526

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 11.01.2001

(72)Inventor : KANBE CHIKA
NUMATA TATSUJI
SHIRAKATA MASAHIITO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary cell with big capacity and very high safety.

SOLUTION: For the nonaqueous electrolyte secondary cell using a positive electrode containing one or more of 4 V class double oxide, chosen from 4 V class spinel type lithium.manganese double oxide, laminated LiNi double oxide, or laminated LiCo double oxide, a positive electrode is made to contain 5 V class double oxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-208441

(P2002-208441A)

(43) 公開日 平成14年7月26日 (2002.7.26)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ノート*(参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z 5 H 0 2 9

4/02

4/02

C 5 H 0 5 0

4/58

4/58

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-3526(P2001-3526)

(22) 出願日 平成13年1月11日 (2001.1.11)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 神部 千夏

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 沼田 達治

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100108578

弁理士 高橋 詔男 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 大容量で安全性の非常に高い非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 正極に4V級スピネル型リチウム・マンガン複合酸化物、LiNi層状複合酸化物、LiCo層状複合酸化物の中から選択される1以上の4V級複合酸化物を含む正極を用いた非水電解液二次電池において、その正極電極中に5V級複合酸化物を含むことを特徴とする非水電解液二次電池を採用する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極に 4 V 級スピネル型リチウム・マンガン複合酸化物、 LiNi 層状複合酸化物、 LiCo 層状複合酸化物の中から選択される 1 以上の 4 V 級複合酸化物を含む電極を用いた非水電解液二次電池において、その電極中に 5 V 級複合酸化物を含むことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 前記 5 V 級複合酸化物が、4. 2 V 以上の過電圧領域においてバッファとして機能することを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 前記 5 V 級複合酸化物が、4. 3 V 以上の過電圧領域においてバッファとして機能することを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 4】 前記 5 V 級複合酸化物が、スピネル型結晶材料であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 5】 前記 5 V 級複合酸化物が、スピネル型リチウム・マンガン複合酸化物であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 6】 前記 5 V 級複合酸化物が、下記の組成式で示されるものであることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。



ただし、上記の組成比を示す x は原子比で $0. 2 \leq x \leq 0. 7$ の範囲である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池に関する。更に詳細にはリチウム二次電池あるいはリチウムイオン二次電池に関わり、安全性を高めること及び高温におけるサイクル寿命、容量保存特性・自己放電性を改善した非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、機器のポータブル化、コードレス化が進むに従い、小型、軽量でかつ高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池に対する期待が高まっている。またその一方で、エネルギーの問題や地球温暖化の問題により、電池を用いた自動車システム等に対する期待が非常に高まってきている。そのような用途では、大容量かつ大電流で使用する電池が必要となっており、更にこのような条件下での電池の安全性をより高める事が重要である。

【0003】大容量かつ大電流で使用する電池を実現する手段として、4V 級の正極材料に 3V 級の正極材料を混合することによって、広い電圧範囲で使用が可能であり容量を増やすことができる旨の発明が、特開平 9-180718 号において提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の提案の

内容では、電池の安全性の向上には効果はない上に、平均作動電圧が低いためにエネルギー密度が低くなるといった問題があった。

【0005】また、4 V 級材料の中でスピネル型 Mn 酸リチウムは安全性が高いと言われている。例えば、このスピネル型 Mn 酸リチウムをポータブル用途の小型電池の正極材料として用いた場合には、安全性にまったく問題がないといわれている。一方、電気自動車、電力貯蔵用などの大容量用途では、大電流での充放電を行うため、ポータブル用途より高い安全性が期待されているものの、スピネル型 Mn 酸リチウムをもってしても、安全性に全く問題なしとは言えない状況であった。更に 4V 級材料の中でも、 LiNi 層状複合酸化物や LiCo 層状複合酸化物は、スピネル型 Mn 酸リチウムよりも高い電気容量を有しておち、電池のエネルギー密度を向上させ得るが、その結晶構造が層状構造であるため、大容量用途での安全性の確保が困難であった。

【0006】本発明では、上記事情に鑑みてなされたものであって、大型電池においての安全性を高めることを目的としている。大型電池においては、大電流での使用やハイレートでの使用があるため過充電状態にさらされる可能性が高いため、本発明では、このような使用条件下における安全性がより高い非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

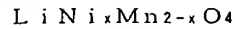
【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。本発明の非水電解液二次電池は、正極に 4 V 級スピネル型リチウム・マンガン複合酸化物、 LiNi 層状複合酸化物、 LiCo 層状複合酸化物の中から選択される 1 以上の 4 V 級複合酸化物を含む電極を用いた非水電解液二次電池において、その電極中に 5 V 級複合酸化物を含むことを特徴とする。また、本発明の非水電解液二次電池は、先に記載の非水電解液二次電池であって、前記 5 V 級複合酸化物が、4. 2 V 以上の過電圧領域においてバッファとして機能することを特徴とする。また、本発明の非水電解液二次電池は、先に記載の非水電解液二次電池であって、前記 5 V 級複合酸化物が、4. 3 V 以上の過電圧領域においてバッファとして機能することを特徴とする。

【0008】更に、本発明の非水電解液二次電池は、先に記載の非水電解液二次電池であって、前記 5 V 級複合酸化物が、スピネル型結晶材料であることを特徴とする。更にまた、本発明の非水電解液二次電池は、先に記載の非水電解液二次電池であって、前記 5 V 級複合酸化物が、スピネル型リチウム・マンガン複合酸化物であることを特徴とする。

【0009】また、本発明の非水電解液二次電池は、先に記載の非水電解液二次電池であって、前記 5 V 級複合酸化物が、下記の組成式で示されるものであることを特

微とする。



ただし、上記の組成比を示す x は原子比で $0.2 \leq x \leq 0.7$ の範囲である。

【0010】上記の非水電解液二次電池によれば、電極中に 5V 級複合酸化物を含むので、電池を過充電したとしても、この 5V 級複合酸化物が充電反応に関与するので、正極電極と電解液との反応が起きることがなく、電池の発熱が防止され、電池の安全性を高くすることができる。尚、5V 級複合酸化物とは、金属リチウム対極に

対して 4.5～5.2V に充放電曲線のプラトー領域があるものと本発明では定義する。

【0011】また、5V 級複合酸化物が、4.2V 以上、または 4.3V 以上の過電圧領域においてバッファとして機能するので、4V 級スピネル型リチウム・マンガン複合酸化物、LiNi 層状複合酸化物、LiCo 層状複合酸化物等の 4V 級複合酸化物の充電電圧の上限である 4.2～4.3V 以上の過充電領域において、5V 級複合酸化物をバッファとして機能させることができ、4V 級材料の結晶構造に対するダメージをおさえ、

電池の安全性をより向上させることができる。

【0012】また 5V 級複合酸化物がスピネル型結晶材料であり、このスピネル型結晶材料は充電状態においても比較的安定なので、電池の安全性をより向上させることができる。更に 5V 級複合酸化物がスピネル型リチウム・マンガン複合酸化物であり、このスピネル型リチウム・マンガン複合酸化物は充電状態においても比較的安定なので、電池の安全性をより向上させることができる。

【0013】上記の 5V 級複合酸化物として、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ を用いることにより、電池の安全性をより向上させることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。本発明の非水電解液二次電池は、正極に 4V 級スピネル型リチウム・マンガン複合酸化物、LiNi 層状複合酸化物、LiCo 層状複合酸化物の中から選択される 1 以上の 4V 級複合酸化物を含んだ電極中に 5V 級複合酸化物を含むものである。ここで、5V 級複合酸化物とは、金属リチウム対極に対して 4.5～5.2V に充放電曲線のプラトー領域があるものと本発明では定義する。また、4V 級複合酸化物とは、金属リチウム対極に対して 3.5～4.3V に充放電曲線のプラトー領域があるものと本発明では定義する。

【0015】上記正極を用いた本発明の非水電解液二次電池では、通常、充電時に 4V 級複合酸化物からリチウムイオンが脱離し、このリチウムイオンが負極活物質に挿入されることによって充電反応が進行する。そして、正極の電位が金属リチウムに対して 4.1～4.3V 程度まで上昇した時点で充電が終了する。

【0016】このとき、何らかの原因により 4.3V を越えても充電が終了しない場合には、電極中に含まれる 5V 級複合酸化物が充電反応に関与し、5V 級複合酸化物からリチウムイオンが脱離して充電反応が進行する。これにより、4V 級複合酸化物は充放電反応に関与することがなくなるので、4V 級複合酸化物が過充電状態まで至ることがなく、結晶構造が破壊されることがない。

【0017】この 5V 級複合酸化物は、4.2V 以上若しくは 4.3V 以上の過電圧領域においてバッファとして機能する。4V 級スピネル型リチウム・マンガン複合酸化物等の 4V 級複合酸化物は、充電電圧の上限がおおよそ 4.2～4.3V とされ、これ以上の電圧が印加されると過充電状態となる。本発明の 5V 級複合酸化物は、4.2～4.3V 以上の過充電領域において、バッファとして機能させることができる。即ち、4V 級複合酸化物に代わって充電反応に関与することになる。これにより、4V 級複合酸化物の結晶構造に対するダメージをおさえ、電池の安全性をより向上させることができる。

【0018】上記の 5V 級複合酸化物として、スピネル型結晶材料を例示できるが、スピネル型結晶材料のなかでも特にスピネル型リチウム・マンガン複合酸化物が好ましい。このスピネル型リチウム・マンガン複合酸化物は、結晶中からリチウムが離脱した状態、即ち充電状態において比較的安定なので、電池の安全性をより向上させることができる。

【0019】特に、スピネル型リチウム・マンガン複合酸化物のなかでも、下記の組成式で示されるものが、電池の安全性をより向上させることができる点で好ましい。 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ただし、上記の組成比を示す x は原子比で $0.2 \leq x \leq 0.7$ の範囲である。

【0020】また、4V 級スピネル型リチウム・マンガン複合酸化物としては、たとえば $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (上記の組成比を示す y は原子比で $0.05 \leq y \leq 0.182$ の範囲) を例示できる。また、LiNi 層状複合酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_{z1}\text{Ni}_{2-z2}\text{M}_2\text{O}_2$ (上記の組成比を示す $z1$ 及び $z2$ は原子比で $0 \leq z1 \leq 1$ 、 $0 < z2 \leq 0.4$ の範囲であり、M は Co、Mn、Al のうちの少なくとも 1 つ) を例示できる。更に、LiCo 層状複合酸化物としては、 LiCoO_2 を例示できる。上記の組成式はあくまで例示であり、上記の 4V 級スピネル型リチウム・マンガン複合酸化物、LiNi 層状複合酸化物及び LiCo 層状複合酸化物は上記の組成式で示されるものに限定されるものではない。

【0021】4V 級複合酸化物と 5V 級複合酸化物の配合比は重量比で、4V 級複合酸化物：5V 級複合酸化物 = 99.5：0.5～90：10 の範囲が好ましい。この範囲より 5V 級複合酸化物の配合比が低下すると、過充電時にバッファとして機能する 5V 級複合酸化物の量が不足して非水電解液二次電池の安全性が損なわれる

ので好ましくない。また、上記の範囲よりも5V級複合酸化物の配合比が高くなると、4V級複合酸化物の配合比が相対的に低下し、非水電解液二次電池のエネルギー密度が低下してしまうので好ましくない。

【0022】また、本発明に係る正極電極には炭素材料等の導電助材や、結着材等が含有されていても良い。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定するものではない。

(実施例1~4) 4V級複合酸化物であるマンガン酸リチウムの合成は、出発原料として炭酸リチウム (Li_2CO_3) および電解二酸化マンガン (EMD) を用いた。上記の出発原料の混合の前段階として、 Li_2CO_3 の粉碎およびEMDの分級を行った。このプロセスの目的とするところは、反応性の向上と目的粒径を有するマンガン酸リチウムの確保である。通常の固相反応合成法では、マンガン酸リチウムの粒径は、焼成前のEMDの粒径によりほぼ決定される。すなわち、目的粒径のマンガン酸リチウムの合成は、焼成前のEMDの目的粒径での分級によって確保される。マンガン酸リチウムは電池の正極活物質として用いる場合、反応の均一性確保、スラリー作製の容易さ、安全性等の兼ね合いにより、5~30 μm の平均粒径が好ましい。そこでEMDの粒径はマンガン酸リチウムの目的粒径と同じ5~30 μm とした。

【0024】 Li_2CO_3 は平均粒径 D_{50} が1.4 μm となるように粉碎を行い、 $[\text{Li}]/[\text{Mn}]=1.05/2$ (モル比) となるように混合した。これは均一反応の確保のためには5 μm 以下の粒径が望ましいと考えられるからである。

【0025】この混合粉を酸素フローの雰囲気下、800℃で焼成した。次いで、得られたマンガン酸リチウムの粒子中の粒径1 μm 以下の微小粒子を空気分級器により除去した。この時、得られたマンガン酸リチウムの比表面積は約0.9 m^2/g であった。また、タップ密度は2.17 g/cc 、真密度は4.09 g/cc 、平均粒径 D_{50} は17.2 μm 、格子定数は8.236Åという粉体特性であった。

【0026】上記で合成したマンガン酸リチウムと5V級スピネル $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を100- α : α (重量% ただし $\alpha=0.1, 0.5, 1.5, 5.0$) の混合比で混合した正極を用いて直径18mm、高さ65mmの円筒セルを試作した。まずマンガン酸リチウム、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ および導電助材を乾式混合し、得られた混合粉を、結着材であるPVDFを溶解させたN-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中に均一に分散させスラリーを作製した。そのスラリーを厚さ25 μm のアルミ金属箔上に塗布後、NMPを蒸発させることにより正極シートとした。正極中の固形分比率はマンガン酸リチウム: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$:導電助

材: $\text{PVDF}=80-\alpha:\alpha:10:10$ (重量%) であった。

【0027】一方、負極シートはカーボン: $\text{PVDF}=90:10$ (重量%) の比率となるように混合してこれらをNMPに分散させ、厚さ20 μm の銅箔上に塗布して作製した。以上のように作製した正極および負極の電極シートを厚さ25 μm のポリエチレン多孔膜セパレーターを介し巻き上げて円筒電池とした。

【0028】電解液は1Mの LiPF_6 を支持塩とし、プロピレンカーボネート (PC): ジエチルカーボネート (DEC)=50:50 (体積%) を溶媒とした。このようにして、実施例1~4の非水電解液二次電池を製造した。

【0029】(比較例1) 正極中に $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を含まず、固形分比率をマンガン酸リチウム:導電助材: $\text{PVDF}=80:10:10$ (重量%) とした以外は実施例1と同様にして直径30mm、高さ120mmの円筒セルを試作した。このようにして、比較例1の非水電解液二次電池を製造した。

【0030】(比較評価例1) 実施例1および比較例1で作製した円筒セルを用いて、過充電試験を行った。過充電試験は充電電圧12V、充電電流3C、室温条件下での過充電を行った。その際、電池長さ方向中央部の表面温度の計測を行った。尚、初期充電は1Aで4.2Vまで、放電は5Aで3.0Vまで行った。表1に実施例1~4および比較例1の円筒セルの20℃での過電圧試験時の最大発熱温度を示す。実施例1~4の円筒セルの方が比較例1よりも過電圧試験時の発熱が少ないことが分かる。

【0031】

「表1」

	α	発熱温度(ΔT ℃)
実施例1	0.1	30
実施例2	0.5	20
実施例3	1.5	18
実施例4	5.0	18
比較例1	0	30

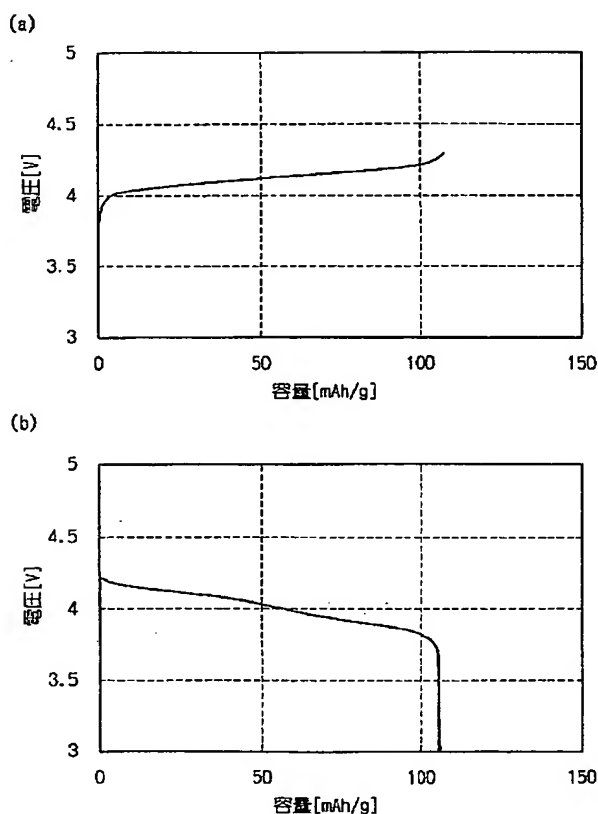
【0032】また、図1に4V級複合酸化物であるマンガン酸リチウム単独 (比較例1) の充放電曲線を示し、図2に $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の単独の充放電曲線を示す。更に図3に、実施例1の電池の充放電曲線を示す。図1(a) 充電曲線では、充電の進行に伴って電圧が徐々に高くなっており、充電曲線がある一定の電圧のときに平坦になるプラトー部は特に見られない。これは、図1(b)の放電曲線でも同様である。一方、図2(a)及び図2(b)から明らかなように、5V級複合酸化物である $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の充放電曲線のそれぞれには、4.5~4.8V付近にプラトー部が存在することがわかる。この $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ のプラトー部は、図3(a)及び図3(b)に示す実施例1の電池の

充放電曲線にも見いだすことができる。従って、過充電によって実施例1の電池の充電電圧が上昇した場合でも、4.5～4.8V付近にプラトー部が存在することにより、実施例1の電池の電圧の急激な増加を抑えることができ、電池の発熱量が低減されて安全性が確保されることがわかる。

【0033】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように本発明によれば、正極に5V級複合酸化物を添加することにより非水電解液二次電池の安全性が向上した。大容量電池においてその安全性を考えたとき、5V級複合酸化物をを混合することで更に安全性が向上することは非常に有効

【図1】



で、その工業的価値は極めて大きいことが判明した。

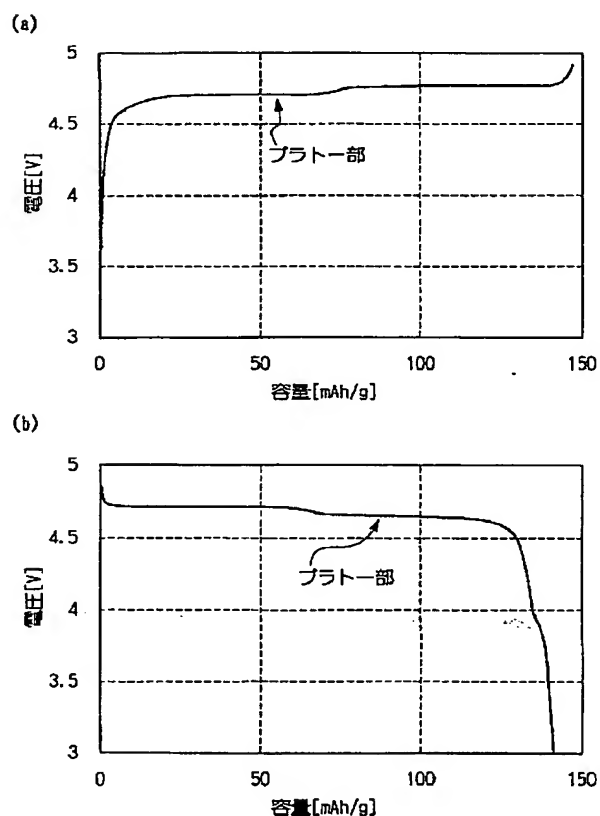
【図面の簡単な説明】

【図1】 比較例1の非水電解液二次電池の充放電曲線を示すグラフであって、(a)は充電曲線を示すグラフであり、(b)は放電曲線を示すグラフである。

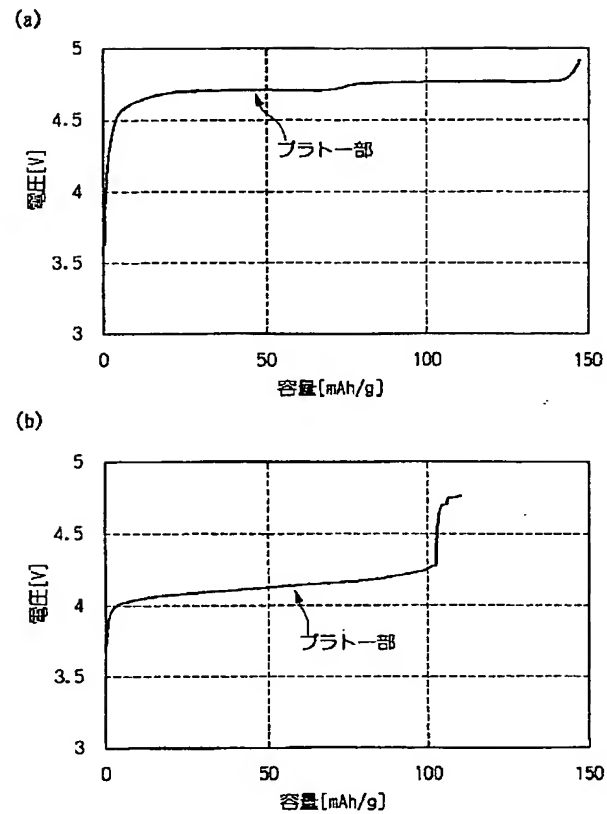
【図2】 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の充放電曲線を示すグラフであって、(a)は充電曲線を示すグラフであり、(b)は放電曲線を示すグラフである。

【図3】 実施例1の非水電解液二次電池の充放電曲線を示すグラフであって、(a)は充電曲線を示すグラフであり、(b)は放電曲線を示すグラフである。

【図2】



【図 3】



フロントページの続き

(72) 発明者 白方 雅人
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株
式会社内

F ターム (参考) 5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AJ12 AK03
AK18 AL08 AM03 AM05 AM07
HJ02 HJ18
5H050 AA07 AA08 AA09 AA15 BA17
CA08 CA09 CA29 HA02 HA18